

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-200782

(43)Date of publication of application : 09.08.1990

---

(51)Int.Cl. C23C 16/30  
C01G 23/00  
C23C 16/40  
C23C 16/48

---

(21)Application number : 01-021403

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 31.01.1989

(72)Inventor : UENO AKIRA  
MITSUYU TSUNEO  
MANABE YOSHIO

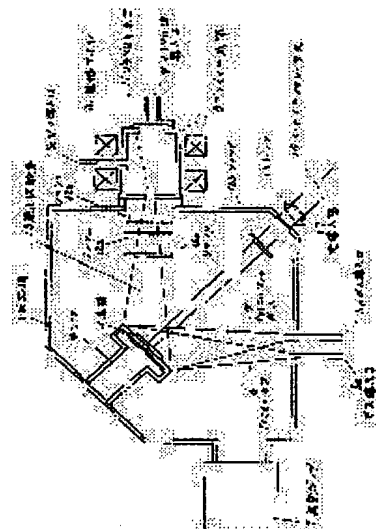
---

(54) FORMATION OF LEAD TITANATE THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form the thin film of good-quality  $\text{PbTiO}_3$  by alternately forming a  $\text{TiO}_2$  film and a  $\text{PbO}$  film by the photo-CVD method using atomic oxygen and repeating the process.

CONSTITUTION: A reaction vessel 1 and a plasma producing part 8 are evacuated to a high vacuum, a substrate 3 is heated by a heater 4, and gaseous  $\text{TiCl}_4$  6 is introduced from a gas inlet 5a. Gaseous  $\text{O}_2$  is then introduced into the plasma producing part 8 from a gas inlet 5b, a microwave is introduced from a microwave inlet 9, and a magnetic field is impressed by an electromagnetic coil 10 to produce the ECR plasma of  $\text{O}_2$ . The surface of the substrate 3 is then irradiated by KrF excimer laser light 14, and only the atomic oxygen 13 in the  $\text{O}_2$  plasma drawn out from a plasma outlet 11 is taken out through meshes 12a and 12b and projected on the surface of the substrate 3 to form a  $\text{TiO}_2$  film. After the  $\text{TiO}_2$  film is formed, gaseous  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  is introduced from a gas inlet 5b to form a  $\text{PbO}$  film on the substrate 3 by the similar method. The process is repeated to successively form the  $\text{TiO}_2$  film and  $\text{PbO}$  film on the substrate 3, and a  $\text{PbTiO}_3$  thin film is obtained.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]



[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-200782

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月9日

C 23 C 16/30  
C 01 G 23/00  
C 23 C 16/40  
16/48

C

8722-4K  
8216-4G  
8722-4K  
8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 チタン酸鉛薄膜の形成方法

⑯ 特 願 平1-21403

⑰ 出 願 平1(1989)1月31日

⑱ 発 明 者	上 野 明	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	三 露 常 男	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	真 鍋 由 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

チタン酸鉛薄膜の形成方法

2、特許請求の範囲

(1) 反応槽内を排気した後、前記反応槽内に設置した基体表面にチタンを含む原料および原子状酸素を供給しつつ、前記基体表面に光を照射して前記基体表面にTiO<sub>2</sub>膜を形成する工程と、前記真空槽内を排気した後、基体表面に鉛を含む原料および原子状酸素を供給しつつ、前記基体表面に光を照射して前記基体表面にPbO膜を形成する工程とを交互に繰り返すことを特徴とするチタン酸鉛薄膜の形成方法。

(2) 原子状酸素を供給する手段として酸素の電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のチタン酸鉛薄膜の形成方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はチタン酸鉛薄膜の形成方法に関するも

のである。

従来の技術

チタン酸鉛は優れた焦電特性を有する強誘電体で、薄膜化することによって各種センサへの応用が試みられている。薄膜化は、一般にスパッタ法で行なわれている。

発明が解決しようとする課題

しかし、スパッタ法で良質のチタン酸鉛薄膜を形成するには600℃程度の温度を必要としていた。

課題を解決するための手段

本発明は、前記課題を解決するために、反応槽内を排気した後、前記反応槽内に設置した基体表面にチタンを含む原料および原子状酸素を供給しつつ、前記基体表面に光を照射して前記基体表面にTiO<sub>2</sub>膜を形成する工程と、前記真空槽内を排気した後、基体表面に鉛を含む原料および原子状酸素を供給しつつ、前記基体表面に光を照射して前記基体表面にPbO膜を形成する工程とを交互に繰り返してチタン酸鉛薄膜を形成しようとい

うものである。

#### 作用

本発明の特徴は、 $TiO_2$  膜の形成と  $PbO$  膜の形成を光 CVD 法で交互に繰り返すことと  $TiO_2$  と  $PbO$  の形成に原子状酸素を用いることである。チタン酸鉛 ( $PbTiO_3$ ) は第2図に示した結晶構造からわかるように  $TiO_2$  と  $PbO$  の繰り返しによって構成される。この  $TiO_2$  膜の形成と  $PbO$  膜の形成を一層ずつ交互に繰り返すことにより良質の単結晶薄膜が形成できる。本発明ではこの  $TiO_2$  膜の形成と  $PbO$  膜の形成に光 CVD 法を用いているためスパッタ法に比べ基板温度をかなり低くおさえることができ、 $TiO_2$  層と  $PbO$  層との一方層から他方の層への高温による拡散を防ぐことができ、良質な膜を形成できる。また、 $Ti$  と  $Pb$  の酸化に原子状酸素を用いているため、酸化反応が基板温度を上げてなくても (エネルギーを与えなくても) 容易に行なわれる。

#### 実施例

クロ波パワ 300W) を導入し、電磁コイル 10 により 875 Gauss の磁場を印加して、プラズマ生成室内に酸素の ECR プラズマを発生させる (シャッタ 16a は閉じた状態)。次に、シャッタ 16b を閉じたままで KrF エキシマレーザ光 (波長 249nm) 14 をレンズ 15 で絞って光導入窓 17 より導入する。シャッタ 18a とシャッタ 18b を同時にあけ、基板 3 表面に KrF エキシマレーザ光 14 を基板表面での照射密度  $10W/cm^2$ 、繰り返し周波数 5Hz で照射するとともに、反応槽 1 とプラズマ生成部の圧力差によりプラズマ引出し口 11 より引き出された酸素プラズマ中の負電位に印可されたメッシュ 12b と正電位に印可されたメッシュ 12a によって原子状酸素 13 だけを取り出して基板 3 表面に照射する。このように、基板 3 表面には  $TiCl_4$  ガスの供給と KrF エキシマレーザ光 14 の照射と原子状酸素 13 の照射が同時に行なわれる。この時、 $TiCl_4$  ガス 6 分子は光吸収波長のピークを 250nm 付近に持つため、光のエネルギーによ

第1図に本発明の一実施例として用いた装置の概略を示し説明する。

第1図において、1 は反応槽、2 は真空ポンプ、3 は基板、4 はヒータ、5 はガス導入口、6 は  $TiCl_4$  ガス、7 は  $Pb(C_2H_5)_4$  ガス、8 はプラズマ生成部、9 はマイクロ波導入口、10 は電磁コイル、11 はプラズマ引出口、12 はメッシュ、13 は原子状酸素、14 は KrF エキシマレーザ、15 はレンズ、16 はシャッタである。

まず、反応槽 1 およびプラズマ生成部 8 内を真空ポンプ 10 へ  $10^{-7}$  Torr 程度の高真空に排気する。次に基板 3 ( $MgO(100)$ ) をヒータ 4 により 350℃ に加熱する。次に、ガス導入口 5a より反応槽 1 内の圧力が  $10^{-6}$  Torr となるように  $TiCl_4$  ガスを導入する。次に、プラズマ生成部 8 内にガス導入口 5 よりプラズマ生成部 8 内の圧力が  $5 \times 10^{-3}$  Torr となるように酸素ガスを導入し (この時、反応槽 1 内の圧力は  $2 \times 10^{-6}$  Torr であった。)、ついでマイクロ波導入口 9 より 2.45GHz のマイクロ波 (マイ

クロ波パワ 300W) を導入し、電磁コイル 10 により 875 Gauss の磁場を印加して、プラズマ生成室内に酸素の ECR プラズマを発生させる (シャッタ 16a は閉じた状態)。次に、シャッタ 16b を閉じたままで KrF エキシマレーザ光 (波長 249nm) 14 をレンズ 15 で絞って光導入窓 17 より導入する。シャッタ 18a とシャッタ 18b を同時にあけ、基板 3 表面に KrF エキシマレーザ光 14 を基板表面での照射密度  $10W/cm^2$ 、繰り返し周波数 5Hz で照射するとともに、反応槽 1 とプラズマ生成部の圧力差によりプラズマ引出し口 11 より引き出された酸素プラズマ中の負電位に印可されたメッシュ 12b と正電位に印可されたメッシュ 12a によって原子状酸素 13 だけを取り出して基板 3 表面に照射する。このように、基板 3 表面には  $TiCl_4$  ガスの供給と KrF エキシマレーザ光 14 の照射と原子状酸素 13 の照射が同時に行なわれる。この時、 $TiCl_4$  ガス 6 分子は光吸収波長のピークを 250nm 付近に持つため、光のエネルギーによ

って分解され、金属  $Ti$  が生成され、この金属  $Ti$  は原子状酸素 13 によって容易に酸化されて基板 3 表面の KrF エキシマレーザ光 14 が照射された部分に  $TiO_2$  膜が形成できた。KrF エキシマレーザ光 14 の照射時間を適当に選ぶことにより一分子層の  $TiO_2$  膜を基板 3 表面に形成することも可能であった。

次に、シャッタ 16a、16b を閉じ、 $TiCl_4$  ガス 6 の導入と酸素ガスの導入を中止し、基板 3 温度 350℃ のままで、反応槽 1 およびプラズマ生成部 8 内を真空ポンプ 10 へ  $10^{-7}$  Torr 程度の高真空に排気する。次に、ガス導入口 5b より反応槽 1 内の圧力が  $10^{-6}$  Torr となるように  $Pb(C_2H_5)_4$  ガス 7 を導入する。次に、プラズマ生成部 8 内にガス導入口 5 よりプラズマ生成部 8 内の圧力が  $5 \times 10^{-3}$  Torr となるように酸素ガスを導入し (この時、反応槽 1 内の圧力は  $2 \times 10^{-6}$  Torr であった。)、ついでマイクロ波導入口 9 より 2.45GHz のマイクロ波 (マイクロ波パワ 300W) を導入し、電磁コイル

10により875 Gaussの磁場を印加して、プラズマ生成室内に酸素のECRプラズマを発生させる。次に、シャッタ16aとシャッタ16bを同時にあげ、基板3表面にKrFエキシマレーザ光14を基板表面での照射密度10W/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数5Hzで照射するとともに、原子状酸素13を基板3表面に照射する。このように、基板3表面にはPb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>7ガスの供給とKrFエキシマレーザ光14の照射と原子状酸素13の照射が同時に行なわれる。この時、Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ガス7は光吸収波長のピークを242nmに持つため、光のエネルギーによって分解され、金属Pbが生成され、この金属Pbは原子状酸素13によって容易に酸化されて基板3表面のKrFエキシマレーザ光14が照射された部分にPbO膜が形成できた。KrFエキシマレーザ光14の照射時間を適当に選ぶことにより一分子層のPbO膜を基板3表面に形成することも可能であった。

以上の操作を繰り返すことにより、第2図に示

含む無機化合物、有機化合物を用いてもよい。

また、本実施例では、基板としてMgOを用いたが、SrTiO<sub>3</sub>やサファイヤなど他の基板を用いてもよい。

また、本実施例では、光源としてKrFエキシマレーザを用いたが、用いる原料の吸収波長によってArFエキシマレーザ等の他のエキシマレーザや水銀ランプや重水素ランプ等を用いてもよく、また、CO<sub>2</sub>レーザ等のレーザを用いてもよい。

また、本実施例では、原子状酸素の供給源としてECRプラズマを用いたが、通常の高周波プラズマを用いてもよく、その他の方法でもよい。ECRプラズマを用いた場合、サイクロトロン共鳴を起こした電子のマイクロ波電界による加速効率が上がり、高電離のプラズマが形成されて効率的に原子状酸素を生成できる。

また、本実施例では、基板温度を350℃としたが、室温～800℃までの範囲でPbTiO<sub>3</sub>薄膜の形成は可能であった。結晶性が良く、特性が良好な膜は200℃～600℃の範囲で形成で

きようなPbTiO<sub>3</sub>の(100)面のエピタキシャル単結晶薄膜が形成できた。30はMgO基板、31はPbO、32はTiO<sub>2</sub>である。このPbTiO<sub>3</sub>薄膜の特性を測定したところ表に示すように非常に良質なものであった。

表 PbTiO<sub>3</sub>膜の特性

屈折率	$n_o = 2.668$
	$n_e = 2.659$ ( $\lambda = 0.663 \mu m$ )
誘電率	$K_{11} = 208, K_{33} = 122$
圧電定数	$e_{33} = 0.30 C/m^2$
	$e_{15} = 0.51 C/m^2$
電気光学効果	$r_{13} = 12.9 \times 10^{-12} m/V$
	$r_{33} = 5.5 \times 10^{-12} m/V$
	$\lambda = 0.663 \mu m$ )

なお、本実施例では、原料としてTiCl<sub>4</sub>、Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を用いたが、他のTi、Pbを

きた。

#### 発明の効果

本発明のチタン酸鉛薄膜の形成方法によって赤外センサなどの各種センサ製造に十分な特性を有するチタン酸鉛薄膜が形成可能となり、本発明の工業的価値は非常に高い。

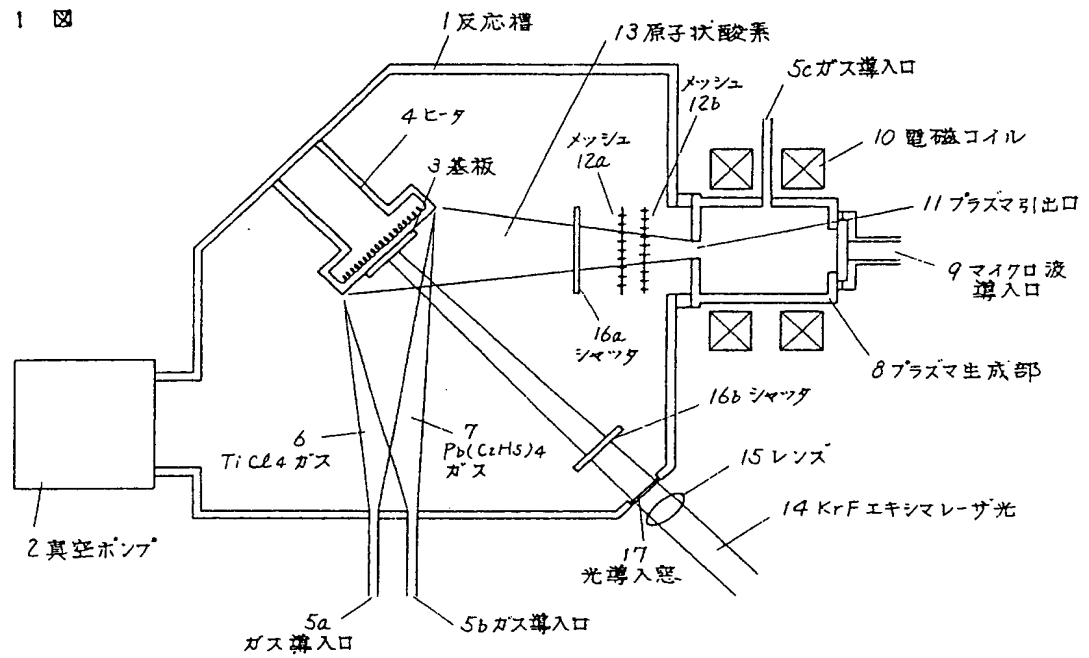
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に用いた装置の概略図、第2図は第1図の装置を用いて形成したチタン酸鉛薄膜の断面図である。

1・・・反応槽、2・・・真空ポンプ、3・・・基板、4・・・ヒータ、5・・・ガス導入口、6・・・TiCl<sub>4</sub>ガス、7・・・Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、8・・・プラズマ生成部、9・・・マイクロ波導入口、10・・・電磁コイル、11・・・プラズマ引出口、12・・・メッシュ、13・・・原子状酸素、14・・・KrFエキシマレーザ光、15・・・レンズ、16・・・シャッタ、17・・・光導入窓。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

第 1 図



第 2 図

